

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

STARK, Vera
BASF Aktiengesellschaft
D-67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 12 juillet 2001 (12.07.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 0732/990023	
International application No. PCT/EP00/03263	International filing date (day/month/year) 12 avril 2000 (12.04.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

BASELL POLYPROPYLEN GMBH
D-55116 Mainz
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

BASELL POLYOLEFINE GMBH
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

Assignment.

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned
☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Elisabeth KÖNIG

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 21 November 2000 (21.11.00)	
International application No. PCT/EP00/03263	Applicant's or agent's file reference 0732/990023
International filing date (day/month/year) 12 April 2000 (12.04.00)	Priority date (day/month/year) 21 April 1999 (21.04.99)
Applicant SCHOTTEK, Jörg et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 14 October 2000 (14.10.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer S. Mafla Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

BEST AVAILABLE COPY

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

10

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0732/990023	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/03263	International filing date (day/month/year) 12 April 2000 (12.04.00)	Priority date (day/month/year) 21 April 1999 (21.04.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 31/22,		
Applicant BASELL POLYOLEFINE GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 2 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 14 October 2000 (14.10.00)	Date of completion of this report 30 May 2001 (30.05.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/03263

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-58, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. 1-4, filed with the letter of 10 March 2001 (10.03.2001),
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-4	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-4	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-4	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations**Novelty**

1. The subject of Claim 1 pertains to a catalyst system consisting of (A) a metallocene, (B) a Lewis base of Formula (I), (C) a carrier, and (D) an organoboric or organoaluminum compound of Formula (II).

WO-A-96/04319 (D1) describes a catalyst system containing a metallocene, a carrier, a Lewis base of Formula (I) (for example N,N-diethylaniline) and an organoboric compound (see Example 20). This compound, tris(perfluorophenylboron) differs from that of Formula (II) in that no "X" is present.

EP-A-0 619 326 (D2) describes a catalyst system that also contains a carrier, a metallocene, a Lewis base (for example tributylamine or pyridine) and an

organoboric compound (see Example 14 and page 3, lines 4 to 22; line 50 to page 5, line 55; page 8, lines 10 to 24). This compound, N,N-dimethylanilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate, differs from that of Formula (II) in that an additional "R" group is present.

Claim 1 meets the requirements of **PCT Article 33(2)**.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

2. Claim 2, which is dependent on Claim 1, likewise meets the requirements of **PCT Article 33(2)**.
3. Claim 3 pertains to a method for producing a polyolefin by polymerizing an olefin in the presence of the novel catalyst system.

Claim 3 meets the requirements of **PCT Article 33(2)**.

4. Claim 4 pertains to the use of the known catalyst system for producing a polyolefin. This subject has the same scope as that of Claim 3 and should likewise be regarded as novel.

Claim 4 meets the requirements of **PCT Article 33(2)**.

Inventive step

With respect to inventive step, there is no indication thus far whether any problem at all has been solved. The catalyst systems according to D1 and D2 are used for the same purpose.

The problem to be solved is described on page 2, line 36 of the application, namely to provide a catalyst system that avoids the disadvantages of the prior art and nevertheless guarantees high

polymerization activity and good polymer morphology. The application contains no comparative examples that have any advantages over the prior art.

Therefore inventive step cannot be recognized.

Claims 1 to 4 do not meet the requirements of **PCT Article 33(3)**.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

CATALYST SYSTEM

Jörg Schottek
-and-
Patricia Becker

ENGLISH TRANSLATION
OF
INTERNATIONAL APPLICATION

PCT/EP00/03263 IFD: -April 12, 2000-

0732/990023
(Basell-5)
(9086*179)

"Express Mail" mailing label
number ET481431579

Date of Deposit
-OCTOBER 19, 2001-

I hereby certify that this paper or fee is
being deposited with the United States Postal
Service "Express Mail Post Office to
Addressee" service under 37CFR 1.10 on the
date indicated above and is addressed to Box
PCT, Commissioner for Patents,
Washington, D.C. 20231

-Carrie A. McPherson-

(Typed or printed name of person mailing
paper or fee)

(Signature of person mailing paper or fee)

Carrie A. McPherson

BASELL

TENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

Basell Intellectual Property

24. Juli 2001

STARK, Vera
BASF Aktiengesellschaft
D-67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Patente, Marken u. Lizenzen

23. JULI 2001

Date of mailing (day/month/year) 12 July 2001 (12.07.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 0732/990023	
International application No. PCT/EP00/03263 ✓	International filing date (day/month/year) 12 April 2000 (12.04.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

BASELL POLYPROPYLEN GMBH
D-55116 Mainz
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

BASELL POLYOLEFINE GMBH
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen
Germany

State of Nationality

DE

State of Residence

DE

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

Assignment.

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned
☐ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Gen va 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Elisabeth KÖNIG

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

004147919

CB

"Express Mail" mailing label
number ET481431579

Date of Deposit
-OCTOBER 19, 2001-

I hereby certify that this paper or fee is
being deposited with the United States Postal
Service "Express Mail Post Office to
Assessee" service under 37CFR 1.10 on the
date indicated above and is addressed to Box
P C T, Commissioner for Patents,
Washington, D.C. 20231

-Carrie A. McPherson-

(Typed or printed name of person mailing
paper or fee)

(Signature of person mailing paper or fee)

Carrie A. McPherson

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: INTERNATIONALE RECHERCHENBEHÖRDE

PCT

An

BASF AKTIENGESellschaft
z.H. STARK, Vera
67056 Ludwigshafen
GERMANY

Patente, Marken u. Lizenzen
28. AUG. 2000

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERMITTLUNG DES
INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHTS
ODER DER ERKLÄRUNG


(Regel 44.1 PCT)

Absendedatum (Tag/Monat/Jahr) 30/08/2000	
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0732/990023	WEITERES VORGEHEN siehe Punkte 1 und 4 unten
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/03263 ✓	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 12/04/2000
Anmelder TARGOR GmbH	

- ☒ Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß der internationale Recherchenbericht erstellt wurde und ihm hiermit übermittelt wird.
Einreichung von Änderungen und einer Erklärung nach Artikel 19:
Der Anmelder kann auf eigenen Wunsch die Ansprüche der internationalen Anmeldung ändern (siehe Regel 46):

Bis wann sind Änderungen einzureichen?
Die Frist zur Einreichung solcher Änderungen beträgt üblicherweise zwei Monate ab der Übermittlung des internationalen Recherchenberichts; weitere Einzelheiten sind den Anmerkungen auf dem Beiblatt zu entnehmen.

Wo sind Änderungen einzureichen?
Unmittelbar beim Internationalen Büro der WIPO, 34, CHEMIN des Colombettes, CH-1211 Genf 20,
Telefaxnr.: (41-22) 740.14.35
Nähere Hinweise sind den Anmerkungen auf dem Beiblatt zu entnehmen.
- ☐ Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß kein internationaler Recherchenbericht erstellt wird und daß ihm hiermit die Erklärung nach Artikel 17(2)a) übermittelt wird.
- ☐ Hinsichtlich des Widerspruchs gegen die Entrichtung einer zusätzlichen Gebühr (zusätzlicher Gebühren) nach Regel 40.2 wird dem Anmelder mitgeteilt, daß
☐ der Widerspruch und die Entscheidung hierüber zusammen mit seinem Antrag auf Übermittlung des Wortlauts sowohl des Widerspruchs als auch der Entscheidung hierüber an die Bestimmungsämter dem Internationalen Büro übermittelt worden sind.
☐ noch keine Entscheidung über den Widerspruch vorliegt; der Anmelder wird benachrichtigt, sobald eine Entscheidung getroffen wurde.
- Weiteres Vorgehen:** Der Anmelder wird auf folgendes aufmerksam gemacht:
Kurz nach Ablauf von 18 Monaten seit dem Prioritätsdatum wird die internationale Anmeldung vom Internationalen Büro veröffentlicht. Will der Anmelder die Veröffentlichung verhindern oder auf einen späteren Zeitpunkt verschieben, so muß gemäß Regel 90 bis bzw. 90 bis 3 vor Abschluß der technischen Vorbereitungen für die internationale Veröffentlichung eine Erklärung über die Zurücknahme der internationalen Anmeldung oder des Prioritätsanspruchs beim Internationalen Büro eingehen.
Innerhalb von 19 Monaten seit dem Prioritätsdatum ist ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung einzureichen, wenn der Anmelder den Eintritt in die nationale Phase bis zu 30 Monaten seit dem Prioritätsdatum (in manchen Ämtern sogar noch länger) verschieben möchte.
Innerhalb von 20 Monaten seit dem Prioritätsdatum muß der Anmelder die für den Eintritt in die nationale Phase vorgeschriebenen Handlungen vor allen Bestimmungsämtern vornehmen, die nicht innerhalb von 19 Monaten seit dem Prioritätsdatum in der Anmeldung oder einer nachträglichen Auswahlerklärung ausgewählt wurden oder nicht ausgewählt werden konnten, da für sie Kapitel II des Vertrages nicht verbindlich ist.

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk T l. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Philip Van Kalsbeek
---	--

SD

Diese Anmerkungen sollen grundlegende Hinweise zur Einreichung von Änderungen gemäß Artikel 19 geben. Diesen Anmerkungen liegen die Erfordernisse des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens (PCT), der Ausführungsordnung und der Verwaltungsrichtlinien zu diesem Vertrag zugrunde. Bei Abweichungen zwischen diesen Anmerkungen und obengenannten Texten sind letztere maßgebend. Nähere Einzelheiten sind dem PCT-Leitfaden für Anmelder, einer Veröffentlichung der WIPO, zu entnehmen.
Die in diesen Anmerkungen verwendeten Begriffe "Artikel", "Regel" und "Abschnitt" beziehen sich jeweils auf die Bestimmungen des PCT-Vertrags, der PCT-Ausführungsordnung bzw. der PCT-Verwaltungsrichtlinien.

HINWEISE ZU ÄNDERUNGEN GEMÄSS ARTIKEL 19

Nach Erhalt des internationalen Recherchenberichts hat der Anmelder die Möglichkeit, einmal die Ansprüche der internationalen Anmeldung zu ändern. Es ist jedoch zu betonen, daß, da alle Teile der internationalen Anmeldung (Ansprüche, Beschreibung und Zeichnungen) während des internationalen vorläufigen Prüfungsverfahrens geändert werden können, normalerweise keine Notwendigkeit besteht, Änderungen der Ansprüche nach Artikel 19 einzureichen, außer wenn der Anmelder z.B. zum Zwecke eines vorläufigen Schutzes die Veröffentlichung dieser Ansprüche wünscht oder ein anderer Grund für eine Änderung der Ansprüche vor ihrer internationalen Veröffentlichung vorliegt. Weiterhin ist zu beachten, daß ein vorläufiger Schutz nur in einigen Staaten erhältlich ist.

Welche Teile der internationalen Anmeldung können geändert werden?

Im Rahmen von Artikel 19 können nur die Ansprüche geändert werden.

In der internationalen Phase können die Ansprüche auch nach Artikel 34 vor der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde geändert (oder nochmals geändert) werden. Die Beschreibung und die Zeichnungen können nur nach Artikel 34 vor der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde geändert werden.

Beim Eintritt in die nationale Phase können alle Teile der internationalen Anmeldung nach Artikel 28 oder gegebenenfalls Artikel 41 geändert werden.

Bis wann sind Änderungen einzureichen?

Innerhalb von zwei Monaten ab der Übermittlung des internationalen Recherchenberichts oder innerhalb von sechzehn Monaten ab dem Prioritätsdatum, je nachdem, welche Frist später abläuft. Die Änderungen gelten jedoch als rechtzeitig eingereicht, wenn sie dem Internationalen Büro nach Ablauf der maßgebenden Frist, aber noch vor Abschluß der technischen Vorbereitungen für die internationale Veröffentlichung (Regel 46.1) zugehen.

Wo sind die Änderungen nicht einzureichen?

Die Änderungen können nur beim Internationalen Büro, nicht aber beim Anmeldeamt oder der Internationalen Recherchenbehörde eingereicht werden (Regel 46.2).

Falls ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung eingereicht wurde/wird, siehe unten.

In welcher Form können Änderungen erfolgen?

Eine Änderung kann erfolgen durch Streichung eines oder mehrerer ganzer Ansprüche, durch Hinzufügung eines oder mehrerer neuer Ansprüche oder durch Änderung des Wortlauts eines oder mehrerer Ansprüche in der eingereichten Fassung.

Für jedes Anspruchsblatt, das sich aufgrund einer oder mehrerer Änderungen von dem ursprünglich eingereichten Blatt unterscheidet, ist ein Ersatzblatt einzureichen.

Alle Ansprüche, die auf einem Ersatzblatt erscheinen, sind mit arabischen Ziffern zu numerieren. Wird ein Anspruch gestrichen, so brauchen die anderen Ansprüche nicht neu numeriert zu werden. Im Fall einer Neunumerierung sind die Ansprüche fortlaufend zu numerieren (Verwaltungsrichtlinien, Abschnitt 205 b)).

Die Änderungen sind in der Sprache abzufassen, in der die internationale Anmeldung veröffentlicht wird.

Welche Unterlagen sind den Änderungen beizufügen?

Begleitschreiben (Abschnitt 205 b)):

Die Änderungen sind mit einem Begleitschreiben einzureichen.

Das Begleitschreiben wird nicht zusammen mit der internationalen Anmeldung und den geänderten Ansprüchen veröffentlicht. Es ist nicht zu verwechseln mit der "Erklärung nach Artikel 19(1)" (siehe unten, "Erklärung nach Artikel 19 (1)").

Das Begleitschreiben ist nach Wahl des Anmelders in englischer oder französischer Sprache abzufassen. Bei englischsprachigen internationalen Anmeldungen ist das Begleitschreiben aber ebenfalls in englischer, bei französischsprachigen internationalen Anmeldungen in französischer Sprache abzufassen.

ANMERKUNGEN ZU FORMBLATT PCT/ISA/220 (Fassung)

Im Begleitschreiben sind die Unterschiede zwischen den Ansprüchen in der eingereichten Fassung und den geänderten Ansprüchen anzugeben. So ist insbesondere zu jedem Anspruch in der internationalen Anmeldung anzugeben (gleichlautende Angaben zu verschiedenen Ansprüchen können zusammengefaßt werden), ob

- i) der Anspruch unverändert ist;
- ii) der Anspruch gestrichen worden ist;
- iii) der Anspruch neu ist;
- iv) der Anspruch einen oder mehrere Ansprüche in der eingereichten Fassung ersetzt;
- v) der Anspruch auf die Teilung eines Anspruchs in der eingereichten Fassung zurückzuführen ist.

Im folgenden sind Beispiele angegeben, wie Änderungen im Begleitschreiben zu erläutern sind:

1. [Wenn anstelle von ursprünglich 48 Ansprüchen nach der Änderung einiger Ansprüche 51 Ansprüche existieren]:
"Die Ansprüche 1 bis 29, 31, 32, 34, 35, 37 bis 48 werden durch geänderte Ansprüche gleicher Numerierung ersetzt; Ansprüche 30, 33 und 36 unverändert; neue Ansprüche 49 bis 51 hinzugefügt."
2. [Wenn anstelle von ursprünglich 15 Ansprüchen nach der Änderung aller Ansprüche 11 Ansprüche existieren]:
"Geänderte Ansprüche 1 bis 11 treten an die Stelle der Ansprüche 1 bis 15."
3. [Wenn ursprünglich 14 Ansprüche existierten und die Änderungen darin bestehen, daß einige Ansprüche gestrichen werden und neue Ansprüche hinzugefügt werden]:
Ansprüche 1 bis 6 und 14 unverändert; Ansprüche 7 bis 13 gestrichen; neue Ansprüche 15, 16 und 17 hinzugefügt. "Oder" Ansprüche 7 bis 13 gestrichen; neue Ansprüche 15, 16 und 17 hinzugefügt; alle übrigen Ansprüche unverändert."
4. [Wenn verschiedene Arten von Änderungen durchgeführt werden]:
Ansprüche 1-10 unverändert; Ansprüche 11 bis 13, 18 und 19 gestrichen; Ansprüche 14, 15 und 16 durch geänderten Anspruch 14 ersetzt; Anspruch 17 in geänderte Ansprüche 15, 16 und 17 unterteilt; neue Ansprüche 20 und 21 hinzugefügt."

"Erklärung nach Artikel 19(1)" (Regel 46.4)

Den Änderungen kann eine Erklärung beigefügt werden, mit der die Änderungen erläutert und ihre Auswirkungen auf die Beschreibung und die Zeichnungen dargelegt werden (die nicht nach Artikel 19 (1) geändert werden können).

Die Erklärung wird zusammen mit der internationalen Anmeldung und den geänderten Ansprüchen veröffentlicht.

Sie ist in der Sprache abzufassen, in der die internationale Anmeldung veröffentlicht wird.

Sie muß kurz gehalten sein und darf, wenn in englischer Sprache abgefaßt oder ins Englische übersetzt, nicht mehr als 500 Wörter umfassen.

Die Erklärung ist nicht zu verwechseln mit dem Begleitschreiben, das auf die Unterschiede zwischen den Ansprüchen in der eingereichten Fassung und den geänderten Ansprüchen hinweist, und ersetzt letzteres nicht. Sie ist auf einem gesonderten Blatt einzureichen und in der Überschrift als solche zu kennzeichnen, vorzugsweise mit den Worten "Erklärung nach Artikel 19 (1)".

Die Erklärung darf keine herabsetzenden Äußerungen über den internationalen Recherchenbericht oder die Bedeutung von in dem Bericht angeführten Veröffentlichungen enthalten. Sie darf auf im internationalen Recherchenbericht angeführte Veröffentlichungen, die sich auf einen bestimmten Anspruch beziehen, nur im Zusammenhang mit einer Änderung dieses Anspruchs Bezug nehmen.

Auswirkungen eines bereits gestellten Antrags auf internationale vorläufige Prüfung

Ist zum Zeitpunkt der Einreichung von Änderungen nach Artikel 19 bereits ein Antrag auf internationale vorläufige Prüfung gestellt worden, so sollte der Anmelder in seinem Interesse gleichzeitig mit der Einreichung der Änderungen beim Internationalen Büro auch eine Kopie der Änderungen bei der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde einreichen (siehe Regel 62.2 a), erster Satz).

Auswirkungen von Änderungen hinsichtlich der Übersetzung der internationalen Anmeldung beim Eintritt in die nationale Phase

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß bei Eintritt in die nationale Phase möglicherweise anstatt oder zusätzlich zu der Übersetzung der Ansprüche in der eingereichten Fassung eine Übersetzung der nach Artikel 19 geänderten Ansprüche an die bestimmten/ausgewählten Ämter zu übermitteln ist.


Nähere Einzelheiten über die Erfordernisse jedes bestimmten/ausgewählten Amtes sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0732/990023	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/03263	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 12/04/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 21/04/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01J31/22		
Anmelder BASELL POLYPROPYLEN GMBH et al.		
<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.</p>		
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priorität</p> <p>III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</p>		
Datum der Einreichung des Antrags 14/10/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 30.05.2001	
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Pielka, I Tel. Nr. +49 89 2399 8357	



BEST AVAILABLE COPY

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-58 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-4 eingegangen am 13/03/2001 mit Schreiben vom 10/03/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/03263

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-4
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-4
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-4
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt

BEST AVAILABLE COPY

V - Begründete Feststellung

Neuheit

1. Der Gegenstand des Anspruchs 1 bezieht sich auf einem Katalysatorsystem bestehend aus (A) einem Metallocen; (B) einer Lewis Base der Formel I; (C) einem Träger; (D) einer Organobor- oder Organoaluminium Verbindung der Formel (II).

WO-A-96 04319, oder D1, beschreibt ein Katalysatorsystem, das ein Metallocen, einen Träger, eine Lewis Base der Formel I (z.B. N,N-Diethylanilin) und eine Organobor-Verbindung enthält (siehe Beispiel 20). Diese Verbindung, Tris(perfluorophenylbor), unterscheidet sich von der der Formel (II), indem kein "X" vorhanden ist.

EP-A-0 619 326, oder D2, beschreibt ein Katalysatorsystem, das auch einen Träger, ein Metallocen, eine Lewis Base (z.B. Tributylamine, Pyridin) und eine Organobor-Verbindung enthält (siehe Beispiel 14 sowie Seite 3, Zeile 4 bis 22; Zeile 50 bis Seite 5, Zeile 44; Seite 8, Zeile 10 bis 24). Diese Verbindung, N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate, unterscheidet sich von der der Formel (II), indem eine zusätzliche "R" Gruppe anwesend ist.

Anspruch 1 erfüllt die Erfordernisse des **Artikels 33(2) PCT**.

2. Anspruch 2 erfüllt ebenso die Erfordernisse des **Artikels 33(2) PCT**, der vom Anspruch 1 abhängig ist.
3. Anspruch 3 bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation eines Olefins in Gegenwart des neuen Katalysatorsystems.

Anspruch 3 erfüllt die Erfordernisse des **Artikels 33(2) PCT**.

4. Anspruch 4 bezieht sich auf die Verwendung des bekannten Katalysatorsystems zur Herstellung eines Polyolefins. Dieser Gegenstand hat den gleichen Umfang wie der des Anspruchs 3 und muß genauso als neu betrachtet werden.

Anspruch 4 erfüllt die Erfordernisse des **Artikels 33(2) PCT**.

BEST AVAILABLE COPY

Erfinderische Tätigkeit

1. Mit Bezug auf die erfinderische Tätigkeit, ist es bis jetzt nicht gezeigt worden ob irgendein Problem gelöst worden ist. Die Katalysatorsysteme gemäß D1 und D2 werden zum gleichen Zweck benutzt.

Die Aufgabe wird auf Seite 2, Zeile 36, der Anmeldung dargestellt, d.h. ein Katalysatorsystem zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile des Standes der Technik vermeidet und trotzdem hohe Polymersationsaktivitäten und eine gute Polymermorphology garantiert.

Die Anmeldung enthält keine Vergleichsbeispiele, die irgendeine Vorteile darstellen, gegenüber dem bekannten Stand der Technik.

Deswegen kann keine erfinderische Tätigkeit anerkannt werden.

Die Ansprüche 1 bis 4 erfüllen nicht die Erfordernisse des **Artikels 33(3) PCT**.

"Express Mail" mailing label
number ET481431579

Date of Deposit
-OCTOBER 19, 2001-

I hereby certify that this paper or fee is
being deposited with the United States Postal
Service "Express Mail Post Office to
Addressee" service under 37CFR 1.10 on the
date indicated above and is addressed to BOX
P. C. T. Commissioner for Patents,
Washington, D.C. 20231

-Carrie A. McPherson-

(Typed or printed name of person mailing
paper or fee)

(Signature of person mailing paper or fee)

Carrie A. McPherson

PCTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : B01J 31/22, 31/14, C08F 4/642, 110/06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/62928 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Oktober 2000 (26.10.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03263 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. April 2000 (12.04.00) (30) Prioritätsdaten: 199 17 985.9 21. April 1999 (21.04.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TARGOR GMBH [DE/DE]; D-55116 Mainz (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHOTTEK, Jörg [DE/DE]; Mühlgasse 3, D-60486 Frankfurt (DE). BECKER, Patricia [DE/DE]; Alpenring 39, D-64546 Mörfelden-Walldorf (DE). (74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: CATALYST SYSTEM (54) Bezeichnung: KATALYSATORSYSTEM (57) Abstract <p>The invention relates to a catalyst system that consists of a metallocene, a cocatalyst, a substrate material and optionally another organometallic compound. The catalyst system is advantageously used for the polymerization of olefins. The invention provides a catalyst system that achieves a high catalyst activity and good polymer morphology while dispensing with aluminoxanes such as methyl aluminoxane (MAO) as a cocatalyst.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Katalysatorsystem bestehend aus einem Metallocen, einem Co-Katalysator, einem Trägermaterial und gegebenenfalls einer weiteren Organometallverbindung. Das Katalysatorsystem kann vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden. Hierbei wird auf die Verwendung von Aluminoxanen wie Methylaluminoxan (MAO) als Co-Katalysator verzichtet und dennoch eine hohe Katalysatoraktivität und gute Polymermorphologie erzielt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Katalysatorsystem

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Katalysatorsystem bestehend aus einem Metallocen, einem Co-Katalysator, einem Trägermaterial und gegebenenfalls einer weiteren Organometallverbindung. Das Katalysatorsystem kann vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden. Hierbei wird auf die Verwendung von Aluminoxanen wie Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator verzichtet und dennoch eine hohe Katalysatoraktivität und gute Polymermorphologie erzielt.

Die Rolle von kationischen Komplexen bei der Ziegler-Natta-Polymerisation mit Metallocenen ist allgemein anerkannt (H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, R. Rieger, R. Waymouth, Angew. Chem. 1995, 107, 1255-1283).

MAO als wirksamer Co-Katalysator hat den Nachteil in hohem Überschuß eingesetzt werden zu müssen. Die Darstellung kationischer Alkylkomplexe eröffnet den Weg MAO freier Katalysatoren mit vergleichbarer Aktivität, wobei der Co-Katalysator nahezu stöchiometrisch eingesetzt werden kann.

Die Synthese von "Kationen-ähnlichen" Metallocen-Polymerisationskatalysatoren, wird im J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623 beschrieben. Ein Verfahren zur Herstellung von Salzen der allgemeinen Form $LMX^+ XA^-$ nach dem oben beschriebenen Prinzip wird in EP-A-0 520 732 beansprucht.

EP-A-0 558 158 beschreibt zwitterionische Katalysatorsysteme, die aus Metallocendialkyl-Verbindungen und Salzen der Form $[R_3NH]^+ [B(C_6H_5)_4]^-$ dargestellt werden. Die Umsetzung eines solchen Salzes mit z.B. Cp_2ZrMe_2 liefert durch Protolyse unter Methanabspaltung intermediär ein Zirkonocenmethyl-Kation. Dieses reagiert über C-H-Aktivierung zum Zwitterion $Cp_2Zr^+-(m-C_6H_4)-BPh_3^-$ ab. Das Zr-Atom ist dabei kovalent an ein Kohlenstoffatom des Phenylrings gebunden und wird über agostische Wasserstoffbindungen stabilisiert.

US-A-5, 348, 299 beschreibt zwitterionische Katalysatorsysteme, die aus Metallocendialkyl-Verbindungen und Salzen der Form $[R_3NH]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ durch Protolyse dargestellt werden. Die C-H-Aktivierung als Folgereaktion unterbleibt dabei.

2

EP-A-0 426 637 nutzt ein Verfahren in dem das Lewis-saure CPh_3^+ Kation zur Abstraktion der Methylgruppe vom Metallzentrum eingesetzt wird. Als schwach koordinierendes Anion fungiert ebenfalls $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$.

5

- Eine industrielle Nutzung von Metallocen-Katalysatoren fordert eine Heterogenisierung des Katalysatorsystems, um eine entsprechende Morphologie des resultierenden Polymers zu gewährleisten. Die Trägerung von kationischen Metallocen-Katalysatoren auf Basis der oben genannten Borat-Anionen ist in WO 91/09882 beschrieben. Dabei wird das Katalysatorsystem, durch Aufbringen einer Dialkylmetallocen-Verbindung und einer Brønsted sauren, quaternären Ammonium-Verbindung, mit einem nichtkoordinierenden Anion wie Tetrakis-pentafluorphenylborat, auf einem anorganischen Träger, gebildet.
- 15 Das Trägermaterial wird zuvor mit einer Trialkylaluminium-Verbindung modifiziert.

- Nachteil dieses Trägerungsverfahrens ist, daß nur ein geringer Teil des eingesetzten Metallocens durch Physisorption an dem Trägermaterial fixiert ist. Bei der Dosierung des Katalysatorsystems in den Reaktor kann das Metallocen leicht von der Trägeroberfläche abgelöst werden. Dies führt zu einer teilweisen homogen verlaufenden Polymerisation, was eine unbefriedigende Morphologie des Polymers zur Folge hat. Im WO96/04319 wird ein Katalysatorsystem beschrieben, in welchem der Cokatalysator kovalent an das Trägermaterial gebunden ist. Dieses Katalysatorsystem weist jedoch eine geringe Polymerisationsaktivität auf, zudem kann die hohe Empfindlichkeit der geträgerten kationischen Metallocen-Katalysatoren zu Problemen bei der Einschleusung in das Polymerisationssystem führen.
- 20
- 25
- 30

Es war daher wünschenswert ein Katalysatorsystem zu entwickeln, das wahlweise vor dem Einschleusen in den Reaktor bereits aktiviert ist oder erst im Polymerisationsautoklav aktiviert wird.

35

- Die Aufgabe bestand darin ein Katalysatorsystem zur Verfügung zu stellen, welches die Nachteile des Standes der Technik vermeidet und trotzdem hohe Polymerisationsaktivitäten und eine gute Polymormorphologie garantiert. Zudem war ein Verfahren zur Herstellung dieses Katalysatorsystems zu entwickeln, das es ermöglicht die Aktivierung des Katalysatorsystems wahlweise vor dem Einschleusen oder aber erst im Polymerisationsautoklav durchzuführen.
- 40

- 45 Die vorliegende Erfindung betrifft ein geträgertes Katalysatorsystem und ein Verfahren zur Herstellung von diesem. Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des erfin-

3

zungsgemäßen Katalysatorsystems in der Herstellung von Polyolefinen, sowie ein entsprechenden Polymerisationsverfahren.

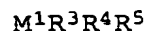
Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält

5

A) mindestens ein Metallocen,

B) mindestens eine Lewis Base der Formel I

10



(I)

worin

15

R^3, R^4, R^5 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_{20} Alkyl-, C_1-C_{20} Halogenalkyl-, C_6-C_{40} Aryl-, C_6-C_{40} Halogenaryl-, C_7-C_{40} Alkylaryl- oder C_7-C_{40} Arylalkyl-Gruppe ist und zwei Reste oder alle drei Reste R^3, R^4 und R^5 über C_2-C_{20} Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können,

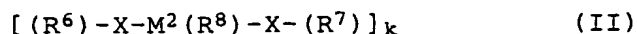
20

M^1 ist ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Stickstoff oder Phosphor

25 C) mindestens einen Träger

D) und mindestens eine Organobor- oder Organoaluminium-Verbindung, die aus Einheiten der Formel II

30



worin

35

R^6, R^7 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C_1-C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl-, C_1-C_{20} -Halogenalkyl-, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{20} -Halogenaryl, C_6-C_{20} -Aryloxy, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl, C_7-C_{40} -Halogenalkylaryl oder eine SiR_3^9 -Gruppe bedeutet,

40

wobei R^9 eine borfreie C_1-C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{20} -Halogenaryl, C_6-C_{20} -Aryloxy, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl, C_7-C_{40} -Halogenalkylaryl sein kann,

45

4

- R⁸ kann gleich oder verschieden zu R⁶ und R⁷, ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₂₀-Halogenaryl, C₆-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, C₇-C₄₀-Halogenalkylaryl oder eine OSi(R⁹)₃-Gruppe bedeutet,
- 5
- X gleich oder verschieden ein Element der Gruppe IV, V oder VIa des Periodensystems der Elemente oder eine NH-Gruppe bedeutet,
- 10
- M² ein Element der Gruppe IIIa des Periodensystems der Elemente bedeutet und
- 15
- k eine natürliche Zahl von 1 bis 100 bedeutet
- aufgebaut ist und die kovalent an den Träger gebunden ist.
- 20 Die Verbindungen der Formel (II) können als Monomer oder als lineares, cyclisches oder käfigartiges Oligomer vorliegen. Der Index k ist das Ergebnis Lewis Säure-Base Wechselwirkungen der erfindungsgemäßen chemischen Verbindung der Formel (II), wobei diese untereinander Dimere, Trimere oder höhere Oligomere bilden.
- 25
- Zudem sind besonders bevorzugt Verbindungen in denen M² Aluminium oder Bor ist.
- Bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind Triethylamin, Triisopropylamin, Triisobutylamin, Tri(n-butyl)amin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-2,4,6-Pentamethylanilin, Dicyclohexylamin, Pyridin, Pyrazin, Triphenylphosphin, Tri(methylphenyl)phosphin, Tri(dimethylphenyl)phosphin.
- 30
- Bevorzugte kokatalytisch wirkende chemische Verbindung der Formel (II), sind Verbindungen in denen X ein Sauerstoff Atom oder eine NH-Gruppe ist und die Reste R⁶ und R⁷ ein borfreier C₁-C₄₀-Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert, bevorzugt perhalogeniert, sein kann, insbesondere
- 35
- eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C₁-C₃₀-Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentachlorethyl-, Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte C₆-C₃₀-Arylgruppe wie Pentafluorphenyl-, 2,4,6-Trifluorphenyl, Heptachlornaphtyl-, Heptafluornaphtyl-, Heptafluortolyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-,
- 40
- 45 nyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl, Nonafluorbiphenyl- oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R⁶ und R⁷ sind Reste wie Phenyl-, Naphtyl-, Anisyl-, Methyl-, Ethyl-, Isopro-

5

pyl-, Butyl-, Toly-, Biphenyl oder 2,3-Dimethyl-phenyl. Besonders bevorzugt für R^6 und R^7 die Reste Pentafluorphenyl-, Phenyl-, Biphenyl, Bisphenylmethylen, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-, 4-(trifluor-methyl)phenyl, Nonafluorbiphenyl-, Bis(pentafluorophenyl)methylen und 4-Methyl-phenyl.

R^8 ist besonders bevorzugt ein borfreier C_1 - C_{40} -Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert, bevorzugt perhalogeniert, sein kann, insbesondere eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C_1 - C_{30} -Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentachlorethyl-, Heptafluorisopropyl oder Mono-fluorisobutyl oder eine halogenierte C_6 - C_{30} -Arylgruppe wie Pentafluorphenyl-, 2,4,6-Trifluorphenyl, Heptachlornaphtyl-, Heptafluornaphtyl-, Heptafluortolyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl, Nonafluorbiphenyl- oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R^8 sind Reste wie Phenyl-, Naphtyl-, Anisyl-, Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-, Toly-, Biphenyl oder 2,3-Dimethyl-phenyl. Besonders bevorzugt für R^3 sind die Reste Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-Pentafluorphenyl-, Phenyl-, Biphenyl, Bisphenylmethylen, 3,5-bis(trifluor-methyl)phenyl-, 4-(trifluor-methyl)phenyl, Nonafluorbiphenyl-, Bis(penta-fluorophenyl)methylen und 4-Methyl-phenyl.

Ganz besonders bevorzugte kokatalytisch wirkende chemische Verbindungen der Formel (II) sind solche, in denen X für Sauerstoff, Schwefel oder eine NH-Gruppe, M^2 für Aluminium oder Bor steht.

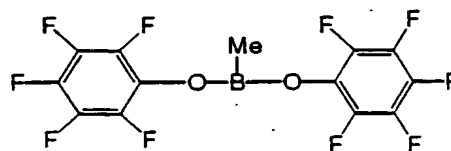
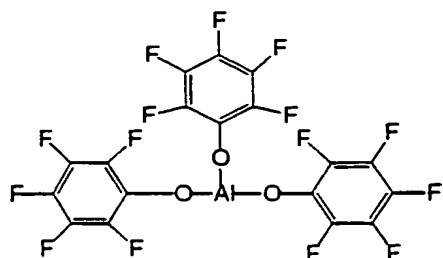
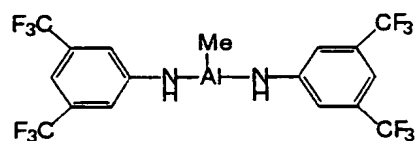
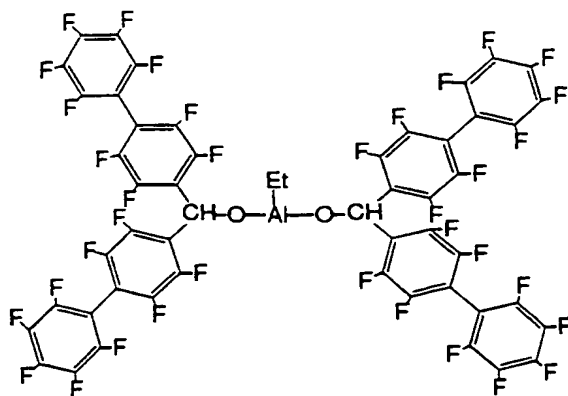
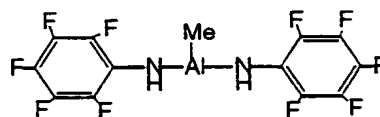
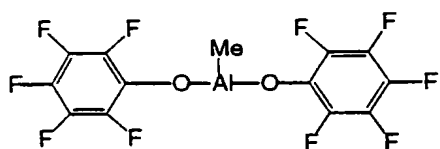
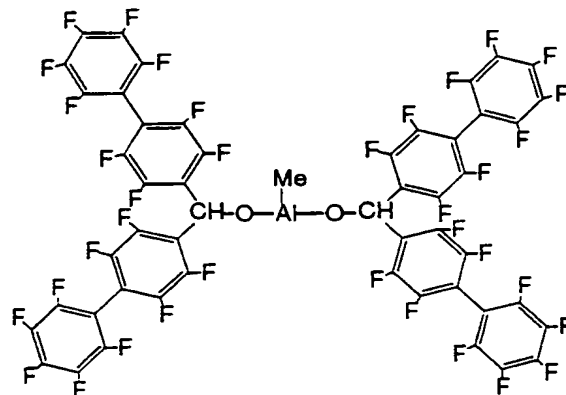
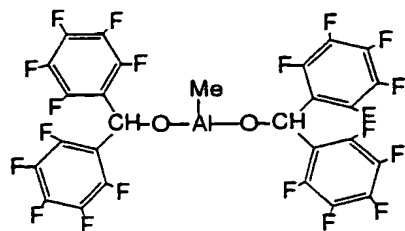
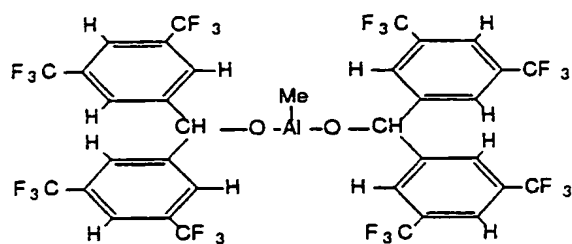
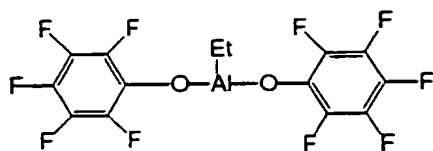
Nicht einschränkende Beispiele zur Verdeutlichung der Formel II (können auch unfluoriert sein):

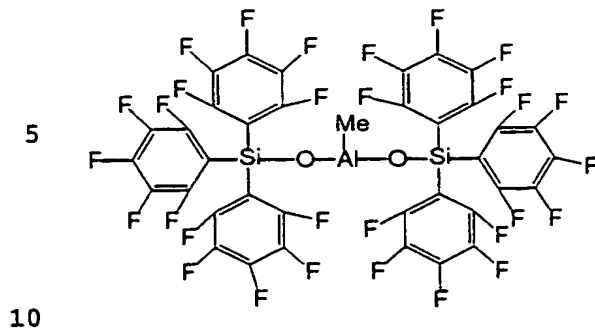
30

35

40

45





Die Trägerkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerte Feststoff sein, insbesondere ein poröser Träger wie Talk, anorganische Oxide und feinteilige Polymerpulver (z.B. Polyolefine).

Geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der beiden Elemente und entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxiden Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. MgO, ZrO₂, TiO₂ oder B₂O₃, um nur einige zu nennen.

25

Die verwendeten Trägermaterialien weisen eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 µm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 µm, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,5 und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350 µm. Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 400 m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,8 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 200 µm.

Wenn das verwendete Trägermaterial von Natur aus einen geringen Feuchtigkeitsgehalt oder Restlösemittelgehalt aufweist, kann eine Dehydratisierung oder Trocknung vor der Verwendung unterbleiben.

Ist dies nicht der Fall, wie bei dem Einsatz von Silicagel als Trägermaterial, ist eine Dehydratisierung oder Trocknung empfehlenswert. Die thermische Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials kann unter Vakuum und gleichzeitiger Inertgasüberlagerung (z.B. Stickstoff) erfolgen. Die Trocknungstemperatur liegt im Bereich zwischen 100 und 1000 °C, vorzugsweise zwischen 200 und 800 °C. Der Parameter Druck ist in diesem Fall nicht entscheidend. Die Dauer des Trocknungsprozesses kann zwischen 1 und 24 Stunden

betragen. Kürzere oder längere Trocknungsdauern sind möglich, vorausgesetzt, daß unter den gewählten Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung mit den Hydroxylgruppen auf der Trägeroberfläche erfolgen kann, was normalerweise zwischen 4 und 8 Stunden erfordert.

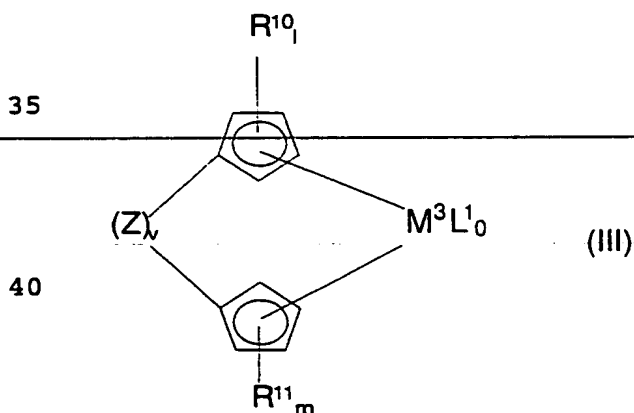
Eine Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials ist auch auf chemischem Wege möglich, indem das adsorbierte Wasser und die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche mit geeigneten Inertisierungsmitteln zur Reaktion gebracht werden. Durch die Umsetzung mit dem Inertisierungsreagenz können die Hydroxylgruppen vollständig oder auch teilweise in eine Form überführt werden, die zu keiner negativen Wechselwirkung mit den katalytisch aktiven Zentren führt. Geeignete Inertisierungsmittel sind beispielsweise Siliciumhalogenide und Silane, wie Siliciumtetrachlorid, Chlortrimethylsilan, Dimethylaminotrichlorsilan oder metallorganische Verbindungen von Aluminium-, Bor und Magnesium wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Triethylboran, Dibutylmagnesium. Die chemische Dehydratisierung oder Inertisierung des Trägermaterials erfolgt beispielsweise dadurch, daß man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß eine Suspension des Trägermaterials in einem geeigneten Lösemittel mit dem Inertisierungsreagenz in reiner Form oder gelöst in einem geeigneten Lösemittel zur Reaktion bringt. Geeignete Lösemittel sind z.B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol. Die Inertisierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 25 °C und 120 °C, bevorzugt zwischen 50 und 70 °C. Höhere und niedrigere Temperaturen sind möglich. Die Dauer der Reaktion beträgt zwischen 30 Minuten und 20 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden. Nach dem vollständigen Ablauf der chemischen Dehydratisierung wird das Trägermaterial durch Filtration unter Inertbedingungen isoliert, ein- oder mehrmals mit geeigneten inerten Lösemitteln wie sie bereits zuvor beschrieben worden sind gewaschen und anschließend im Inertgasstrom oder am Vakuum getrocknet.

Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten ebenfalls vor dem Einsatz von anhaltender Feuchtigkeit, Lösemittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden.

Die erfindungsgemäßen chemischen Verbindungen der Formel (I) können zusammen mit einer Organometallübergangsverbindung als Katalysatorsystem verwendet werden. Als Organometallübergangsverbindung werden z.B. Metallocenverbindungen eingesetzt. Dies können

z.B. verbrückte oder unverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe sein, wie sie beispielsweise in EP-A-0 129 368, EP-A-0 561 479, EP-A-0 545 304 und EP-A-0 576 970 beschrieben sind, Monocyclopentadienylkomplexe, wie verbrückte Amidocyclopentadienylkomplexe die beispielsweise in EP-A-0 416 815 beschrieben sind, mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe wie beispielsweise in EP-A-0 632 063 beschrieben, π -Ligand substituierte Tetrahydropentalene wie beispielsweise in EP-A-0 659 758 beschrieben oder π -Ligand substituierte Tetrahydroindene wie beispielsweise in EP-A-0 661 300 beschrieben. Außerdem können Organometallverbindungen eingesetzt werden in denen der komplexierende Ligand kein Cyclopentadienyl-Liganden enthält. Beispiele hierfür sind Diamin-Komplexe der III. Und IV. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, wie sie z.B. bei D.H. McConville, et al, Macromolecules, 1996, 29, 5241 und D.H. McConville, et al, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 10008 beschrieben werden. Außerdem können Diimin-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (z.B. Ni^{2+} oder Pd^{2+} Komplexe), wie sie bei Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6414 und , Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 267 beschrieben werden, eingesetzt werden. Ferner lassen sich 2,6-bis(imino)pyridyl-Komplexe der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente (z.B. Co^{2+} oder Fe^{2+} Komplexe), wie sie bei Brookhart et al, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4049 und Gibson et al, Chem. Commun. 1998, 849 beschrieben werden, einsetzen. Weiterhin können Metallocenverbindungen eingesetzt werden, deren komplexierender Ligand Heterocyclen enthält. Beispiele hierfür sind in WO 98/22486 beschrieben.

Bevorzugte Metallocenverbindungen sind unverbrückte oder verbrückte Verbindungen der Formel (III),



worin

10

- M³ ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf,
- R¹⁰ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder
 5 Si(R¹²)₃ sind, worin R¹² gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl,
 10 oder R¹⁰ eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₅-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder
 15 C₁-C₁₂-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R¹⁰ können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R¹⁰ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,
- 20 R¹¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder Si(R¹²)₃ sind, worin R¹² gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy,
 25 C₆-C₁₄-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl, oder R¹¹ eine C₁-C₃₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, bevorzugt C₁-C₂₅-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl,
 30 C₅-C₂₄-Heteroaryl, C₅-C₂₄-Alkylheteroaryl, C₅-C₂₄-Alkylheteroaryl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R¹¹ können so
 35 miteinander verbunden sein, daß die Reste R¹¹ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,
- 1 gleich 5 für v = 0, und 1 gleich 4 für v = 1 ist,
 40 m gleich 5 für v = 0, und m gleich 4 für v = 1 ist,
- L¹ gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffgruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl oder
 45 C₆-C₁₀-Aryl, ein Halogenatom, oder OR¹⁶, SR¹⁶, OSi(R¹⁶)₃, Si(R¹⁶)₃, P(R¹⁶)₂ oder N(R¹⁶)₂ bedeuten, worin R¹⁶ ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀ Alkylgruppe, eine halogenierte C₁-C₁₀ Al-

11

kylgruppe, eine C₆-C₂₀ Arylgruppe oder eine halogenierte C₆-C₂₀ Arylgruppe sind, oder L¹ sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluoracetoxyl-, Trifluormethansulfonyl-, Nonafluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethansulfonyl-Gruppe,

o eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist,

10 Z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1.

Beispiele für Z sind Gruppen M⁴R¹³R¹⁴, worin M⁴ Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R¹³ und R¹⁴ gleich oder verschieden eine C₁-C₂₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₄-Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich CH₂, CH₂CH₂, CH(CH₃)CH₂, CH(C₄H₉)C(CH₃)₂, C(CH₃)₂, (CH₃)₂Si, (CH₃)₂Ge, (CH₃)₂Sn, (C₆H₅)₂Si, (C₆H₅)(CH₃)Si, (C₆H₅)₂Ge, (C₆H₅)₂Sn, (CH₂)₄Si, CH₂Si(CH₃)₂, o-C₆H₄ oder 2,2'-(C₆H₄)₂. Z kann auch mit einem oder mehreren Resten R¹⁰ und/oder R¹¹ ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (III), insbesondere solche in denen v gleich 1 ist und einer oder beide Cyclopentadienylringe so substituiert sind, daß sie einen Indenylring darstellen. Der Indenylring ist bevorzugt substituiert, insbesondere in 2-, 4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder 2,4,5,6-Stellung, mit C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltigen Gruppen, wie C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-C₂₀-Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten des Indenylrings zusammen ein Ringsystem bilden können.

30 Chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (III) können als reine racemische oder reine meso Verbindungen eingesetzt werden. Es können aber auch Gemische aus einer racemischen Verbindung und einer meso Verbindung verwendet werden.

35

~~Beispiele für Metallocenverbindungen sind:~~

Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

45

12

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-isobutyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

13

Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-4-isopropyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indenyl) zirkoniumdichlorid

20 Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-4-acenaphth-indenyl) zirkoniumdichlorid

Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Methyl (phenyl) silandiylbis (2-methyl-5-isobutyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

1,2-Ethandiylbis (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

1,4-Butandiylbis (2-methyl-4-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

1,2-Ethandiylbis (2-methyl-4,6 diisopropyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

1,4-Butandiylbis (2-methyl-4-isopropyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35

~~1,4-Butandiylbis (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid~~

1,2-Ethandiylbis (2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 1,2-Ethandiylbis (2,4,7-trimethyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

1,2-Ethandiylbis (2-methyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

1,4-Butandiylbis (2-methyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

14

[4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium

5 [4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium

[4-(η^5 -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-dichlorozirconium

10 [4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

[4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium

15

[4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorohafnium

20 [4-(η^5 -3'-tert. Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

4-(η^5 -3'-Isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

25 4-(η^5 -3'-Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorotitan

30

4-(η^5 -3'-tert. Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]-dichlorozirkonium

35 (Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan

(Tertbutylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan-dichlorotitan

40 (Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-dimethylsilyl-dichlorotitan

(Methylamido)-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyl-dichlorotitan

45

15

(Tertbutylamido)-(2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl)-dimethylsilyl-dichlorotitan

Bis-(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

5

Bis-(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

Bis-(1,3-dimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

10 Tetrachloro-[1-[bis(η^5 -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-3- η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-3- η^5 -9H-fluoren-9-yliden)butan]di-zirkonium

15 Tetrachloro-[2-[bis(η^5 -2-methyl-1H-inden-1-yliden)methoxysilyl]-5-(η^5 -2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-5-(η^5 -9H-fluoren-9-yliden)hexan]di-zirkonium

Tetrachloro-[1-[bis(η^5 -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-6-(η^5 -9H-fluoren-9-yliden)-3-oxaheptan]di-zirkonium

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(tert-butyl-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

45

16

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

15

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

25 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdiethyl

30

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-trifluormethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4-methoxy-phenyl-indenyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafnuimdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid

45

17

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-pentyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

35 ~~Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid~~

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

45 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

18

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

45

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

25

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

35

~~Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid~~

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)

40

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl

45 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdimethyl

20

Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylgermandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid

Dimethylgermandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid

10 Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Ethylidenbis(2-ethyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

15 Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

Ethylidenbis(2-n-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

20

Ethylidenbis(2-n-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titan-
dichlorid

Ethylidenbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium-
25 dibenzyl

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdi-
benzyl

30 Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandi-
benzyl

Ethylidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoni-
umdichlorid

35

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdi-
methyl

Ethylidenbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)titandimethyl

40

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium-
bis(dimethylamid)

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafnium-
45 bis(dimethylamid)

21

Ethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titan-
bis(dimethylamid)

Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zir-
5 koniumdichlorid

Methylethylidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)haf-
niumdichlorid

10 Phenylphosphandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zir-
koniumdichlorid

Phenylphosphandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)
zirkoniumdichlorid

15 Phenylphosphandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-
20 phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-
phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-
phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-me-
thyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-me-
thyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-me-
35 thyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-me-
thylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-me-
thylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-me-
thyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

22

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

23

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

24

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

25

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

26

- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45

27

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

28

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butyl-
5 phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

29

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

30

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

31

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

32

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

33

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

34

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

35

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

36

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tri-methylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adaman-
5 tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adaman-
tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adaman-
tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-me-
thyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-me-
thyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-me-
20 thyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ada-
mantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ada-
mantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ada-
mantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-me-
thyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-me-
35 thyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adaman-
tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adaman-
tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adaman-
tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

37

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45

38

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

20 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

35 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid

45

39

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5,6-di-hydro-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 20 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-tetrahydroindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-n-butyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 25 Ethyliden(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-trimethylsilyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-tolyl-5-azapentalen)(2-n-propyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 35 Dimethylgermyldiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Methylethyliden(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 40 Dimethylsilandiyl(2,5-di-iso-propyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2,6-dimethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

40

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(6'-tert-butyl-naphthyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(6'-tert-butylanthracenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phosphapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Diphenylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Methylphenylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Methyliden(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylmethyliden(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Diphenylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Diphenylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

45

41

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methylindenyl)
zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methylindenyl)
5 zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methylindenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid
20

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid
35

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

45

42

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(indenyl) zirkoniumdichlorid

45

43

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

20 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

45

44

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid

45

45

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-5 indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

15

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

30

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-azapentalen) zirkoniumdichlorid

45 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-azapentalen) zirkoniumdichlorid

46

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) zirkoniumdichlorid

5

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) zirkoniumdichlorid

10 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-4-azapentalen) zirkoniumdichlorid

15 Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) zirkoniumdichlorid

20

Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-thiapentalen) zirkoniumdichlorid

25

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-thiapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-6-thiapentalen) zirkoniumdichlorid

30 Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-4-thiapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-6-thiapentalen) zirkoniumdichlorid

35

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-oxapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-oxapentalen) zirkoniumdichlorid

40 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-6-oxapentalen) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-4-oxapentalen) zirkoniumdichlorid

45 Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-6-oxapentalen) zirkoniumdichlorid

47

Des weiteren sind die Metallocene, bei denen das Zirkoniumfragment "-zirkonium-dichlorid" die Bedeutungen

Zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-tert.-butyl-phenolat)

5

Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-tert.-butyl-phenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(3,5-di-tert.-butyl-phenolat)

10 Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-sec.-butyl-phenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2,4-di-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2,3-di-methylphenolat)

15

Zirkonium-monochloro-mono-(2,5-di-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-methylphenolat)

20 Zirkonium-monochloro-mono-(3,4-di-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(3,5-di-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-monophenolat

25

Zirkonium-monochloro-mono-(2-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(3-methylphenolat)

30 Zirkonium-monochloro-mono-(4-methylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(2-ethylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(3-ethylphenolat)

35

~~Zirkonium-monochloro-mono-(4-ethylphenolat)~~

Zirkonium-monochloro-mono-(2-sec.-butylphenolat)

40 Zirkonium-monochloro-mono-(2-tert.-butylphenolat)

Zirkonium-monochloro-mono-(3-tert.-butylphenolat)

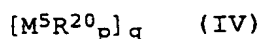
Zirkonium-monochloro-mono-(4-sec.-butylphenolat)

45

Zirkonium-monochloro-mono-(4-tert.-butylphenolat)

48

- Zirkonium-monochloro-mono-(2-isopropyl-5-methylphenolat)
- Zirkonium-monochloro-mono-(4-isopropyl-3-methylphenolat)
- 5 Zirkonium-monochloro-mono-(5-isopropyl-2-methylphenolat)
- Zirkonium-monochloro-mono-(5-isopropyl-3-methylphenolat)
- Zirkonium-monochloro-mono-(2,4-bis-(2-methyl-2-butyl)-phenolat)
- 10 Zirkonium-monochloro-mono-(2,6-di-tert.-butyl-4-methyl-phenolat)
- Zirkonium-monochloro-mono-(4-nonylphenolat)
- 15 Zirkonium-monochloro-mono-(1-naphtholat)
- Zirkonium-monochloro-mono-(2-naphtholat)
- Zirkonium-monochloro-mono-(2-phenylphenolat)
- 20 Zirkonium-monochloro-mono-(tert. butoxid)
- Zirkonium-monochloro-mono-(N-methylanilid)
- 25 Zirkonium-monochloro-mono-(2-tert.-butylanilid)
- Zirkonium-monochloro-mono-(tert.-butylamid)
- Zirkonium-monochloro-mono-(di-iso.-propylamid)
- 30 Zirkonium-monochloro-mono-methyl
- Zirkonium-monochloro-mono-benzyl
- 35 Zirkonium-monochloro-mono-neopentyl, hat, Beispiele für die erfindungsgemäßen Metallocene.
- Weiterhin bevorzugt sind die entsprechenden Zirkondimethyl-Verbindungen, die entsprechenden Zirkon- η^4 -Butadien-Verbindungen, so-
- 40 wie die entsprechenden Verbindungen mit 1,2-(1-methyl-ethandiyl)-, 1,2-(1,1-dimethyl-ethandiyl)- und 1,2(1,2-dimethyl-ethandiyl)-Brücke.
- Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem kann zusätzlich noch eine
- 45 Organometallverbindung der Formel (IV)



worin

- 5 M^5 ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist, vorzugsweise Lithium, Magnesium und Aluminium, insbesondere Aluminium, ist
- 10 R^{20} gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie eine C_1 - C_{20} - Alkyl-, C_6 - C_{40} -Aryl-, C_7 - C_{40} -Aryl-alkyl oder C_7 - C_{40} -Alkyl-aryl-Gruppe, bedeutet,
- p eine ganze Zahl von 1 bis 3 und
- 15 q eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, enthalten.

Bei den Organometallverbindungen der Formel (IV) handelt es sich ebenfalls um neutrale Lewissäuren.

- 20 Beispiele für die bevorzugten Organometall-Verbindungen der Formel (IV) sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisopropylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Triisoprenaluminium, Dimethylaluminiummonochlorid, Diethylaluminiummonochlorid, Diisobutylaluminiummonochlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Ethylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaluminiumhydrid, Diethylaluminiumhydrid, Diisopropylaluminiumhydrid, Dimethylaluminium(trimethylsiloxid), Dimethylaluminium(triethylsiloxid), Phenylalan, Pentafluorphenylalan, o-Tolylalan.
- 30 lan, o-Tolylalan.

- Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem ist erhältlich durch Umsetzung einer Lewis Base der Formel (I) und einer Organobor- oder Organoaluminiumverbindung, die aus Einheiten der Formel (II) aufgebaut ist, mit einem Träger. Anschließend erfolgt die Umsetzung
- 35 ~~mit einer Lösung oder Suspension aus einem oder mehreren Metallo-~~
cenverbindungen der Formel (III) und optional einer oder mehrerer Organometallverbindungen der Formel (IV).

- 40 Die Aktivierung des Katalysatorsystems kann dadurch wahlweise vor dem Einschleusen in den Reaktor vorgenommen werden oder aber erst im Reaktor durchgeführt werden. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen beschrieben. Die Zugabe einer weiteren chemischen Verbindung, die als Additiv vor der Polymerisation zudosiert wird, kann zusätzlich von Vorteil sein.
- 45

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird das Trägermaterial in einem organischen Lösemittel suspendiert. Geeignete Lösemittel sind aromatische oder aliphatische Lösemittel, wie beispielsweise Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie o-Dichlorbenzol. Der Träger kann zuvor mit einer Verbindung der Formel (IV) vorbehandelt werden. Anschließend wird eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) zu dieser Suspension gegeben, wobei die Reaktionszeit zwischen 1 Minute und 48 Stunden liegen kann, bevorzugt ist eine Reaktionszeit zwischen 10 Minuten und 2 Stunden. Die Reaktionslösung kann isoliert und anschließend resuspendiert werden oder aber auch direkt mit einer kokatalytisch wirkenden Organobor- oder Aluminiumverbindung, gemäß der Formel (II), umgesetzt werden. Die Reaktionszeit liegt dabei zwischen 1 Minute und 48 Stunden, wobei eine Reaktionszeit von zwischen 10 Minuten und 2 Stunden bevorzugt ist. Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine oder mehrere Lewis-Basen der Formel (I) mit einer oder mehreren kokatalytisch wirksamen Organobor- oder Aluminiumverbindung, gemäß der Formel (II), umgesetzt werden. Bevorzugt ist die Menge von 1 bis 4 Äquivalenten einer Lewis-Base der Formel (I) mit einem Äquivalent einer kokatalytisch wirksamen Verbindung. Besonders bevorzugt ist die Menge von einem Äquivalent einer Lewis-Base der Formel (I) mit einem Äquivalent einer kokatalytisch wirksamen Verbindung. Das Reaktionsprodukt dieser Umsetzung ist eine metalloceniumbildende Verbindung, die kovalent an das Trägermaterial fixiert ist. Es wird nachfolgend als modifiziertes Trägermaterial bezeichnet. Die Reaktionslösung wird anschließend filtriert und mit einem der oben genannten Lösemittel gewaschen. Danach wird das modifizierte Trägermaterial im Hochvakuum getrocknet. Die Zugabe der einzelnen Komponenten kann aber auch in jeder anderen Reihenfolge durchgeführt werden.

Das Aufbringen einer oder mehrerer Metallocenverbindungen vorzugsweise der Formel (III) und einer oder mehrerer Organometallverbindungen der Formel (IV) auf das modifizierte Trägermaterial geht vorzugsweise so vonstatten, daß eine oder mehrere Metallocenverbindungen der Formel (III) in einem oben beschriebenen Lösemittel gelöst bzw. suspendiert wird und anschließend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (IV), die vorzugsweise ebenfalls gelöst bzw. suspendiert ist, umgesetzt werden. Das stöchiometrische Verhältnis an Metallocenverbindung der Formel (III) und einer Organometallverbindung der Formel (IV) beträgt 100 : 1 bis 10^{-4} : 1. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis 1 : 1 bis 10^{-2} : 1. Das modifizierte Trägermaterial kann entweder direkt im Polymerisationsreaktor oder in einem Reaktionskolben in einem oben genannten Lösemittel vorgelegt werden. Anschließend erfolgt die Zu-

51

gabe der Mischung aus einer Metallocenverbindung der Formel (III) und einer Organometallverbindung der Formel (IV). Optional kann aber auch eine oder mehrere Metallocenverbindungen der Formel (III) ohne vorherige Zugabe einer Organometallverbindung der Formel (IV) zu dem modifizierten Trägermaterial gegeben werden.

Die Menge an modifizierten Träger zu einer Metallocenverbindung der Formel (III) beträgt vorzugsweise 10g : 1 μ mol bis 10⁻²g : 1 μ mol. Das stöchiometrische Verhältnis an Metallocenverbindung der Formel (V) zu der cokatalytisch wirkenden chemischen Verbindung der Formel (II) beträgt 100 : 1 bis 10⁻⁴ : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 10⁻² : 1.

Das geträgerte Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösemittels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden. Der Vorteil dieser Aktivierungsmethode liegt darin, daß es die Option bietet das polymerisationsaktive Katalysatorsystem erst im Reaktor entstehen zu lassen. Dadurch wird verhindert, daß beim Einschleusen des luftempfindlichen Katalysators zum Teil Zersetzung eintritt.

Weiterhin wird ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems beschrieben. Die Polymerisation kann eine Homo- oder eine Copolymerisation sein.

Bevorzugt werden Olefine der Formel $R-CH=CH-R^{\beta}$ polymerisiert, worin R und R^{β} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe oder einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen bedeuten, der mit einer Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe substituiert sein kann, oder R^{α} und R^{β} mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Styrol, cyclische Olefine wie Norbornen, Vinylnorbornen, Tetracyclododecen, Ethylidennorbornen, Diene wie 1,3-Butadien oder 1,4-Hexadien, Biscyclopentadien oder Methacrylsäuremethylester.

Insbesondere werden Propylen oder Ethylen homopolymerisiert, Ethylen mit einem oder mehreren C₃-C₂₀-1-Olefinen, insbesondere Propylen, und /oder einem oder mehreren C₄-C₂₀-Diene, insbesondere

1,3-Butadien, copolymerisiert oder Norbornen und Ethylen copolymerisiert.

Die Polymerisation wird bevorzugt bei einer Temperatur von - 60 bis 300 °C, besonders bevorzugt 30 bis 250 °C, durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar. Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig, in Lösung, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischem Medium durchgeführt werden.

10

Das geträgerte Katalysatorsystem kann entweder direkt im Polymerisationssystem gebildet werden oder es kann als Pulver oder noch Lösemittel behaftet wieder resuspendiert und als Suspension in einem inerten Suspensionsmittel in das Polymerisationssystem ein-

15 dosiert werden.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine Vorpolymerisation erfolgen. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e)

20 verwendet.

Zur Herstellung von Olefinpolymeren mit breiter Molekulargewichtsverteilung werden bevorzugt Katalysatorsysteme verwendet, die zwei oder mehr verschiedene Übergangsmetallverbindungen, z.

25 B. Metallocene enthalten.

Zur Entfernung von im Olefin vorhandenen Katalysatorgiften ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium oder Triisobutylaluminium vorteil-

30

haft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisations-system selbst erfolgen oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisations-system mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder getrennt.

35 Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar.

40 Dabei wird die erfindungsgemäße Verbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall von bevorzugt 10^{-3} bis 10^{-8} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-7} mol Übergangsmetall pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen angewendet.

45 Geeignete Lösemittel zur Darstellung sowohl der erfindungsgemäßen geträgerten chemischen Verbindung als auch des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind aliphatische oder aromatische Lösemittel,

wie beispielsweise Hexan oder Toluol, etherische Lösemittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Diethylether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methylenchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise o-Dichlorbenzol.

Vor Zugabe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems bzw. vor Aktivierung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems im Polymerisationssystem kann zusätzlich eine Alkylaluminiumverbindung wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trioctylaluminium oder Isoprenylaluminium zur Inertisierung des Polymerisationssystems (beispielsweise zur Abtrennung vorhandener Katalysatorgifte im Olefin) in den Reaktor gegeben werden. Diese wird in einer Konzentration von 200 bis 0,001 mmol Al pro kg Reaktorinhalt dem Polymerisationssystem zugesetzt. Bevorzugt werden Triisobutylaluminium und Triethylaluminium in einer Konzentration von 10 bis 0,01 mmol Al pro kg Reaktorinhalt eingesetzt, dadurch kann bei der Synthese eines geträgerten Katalysatorsystems das molare Al/M¹-Verhältnis klein gewählt werden.

20

Weiterhin kann beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Additiv wie ein Antistatikum verwendet werden, z.B. zur Verbesserung der Kornmorphologie des Polymers.

25 Generell können alle Antistatika, die für die Polymerisation geeignet sind, verwendet werden. Beispiele hierfür sind Salzgemische aus Calciumsalzen der Medialansäure und Chromsalze der N-Stearyl-anthransäure, die in DE-A-3,543,360 beschreiben werden. Weitere geeignete Antistatika sind z.B. C₁₂- bis C₂₂- Fettsäureseifen von Alkali- oder Erdalkalimetallen, Salze von Sulfonsäureestern, Ester von Polyethylenglycolen mit Fettsäuren, Polyoxyethylenalkylether usw. Eine Übersicht über Antistatika wird in EP-A-0,107,127 angegeben.

35 Außerdem kann als Antistatikum eine Mischung aus einem Metallsalz der Medialansäure, einem Metallsalz der Anthranilsäure und einem Polyamin eingesetzt werden, wie in EP-A-0,636,636 beschrieben.

Kommerziell erhältliche Produkte wie Stadis[®] 450 der Fa. DuPont, eine Mischung aus Toluol, Isopropanol, Dodecylbenzolsulfonsäure, einem Polyamin, einem Copolymer aus Dec-1-en und SO₂ sowie Dec-1-en oder ASA[®]-3 der Fa. Shell und ARU5R[®] 163 der Firma ICI können ebenfalls verwendet werden.

45 Vorzugsweise wird das Antistatikum als Lösung eingesetzt, im bevorzugten Fall von Stadis[®] 450 werden bevorzugt 1 bis 50 Gew.-% dieser Lösung, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die

54

Masse des eingesetzten Trägerkatalysators (Träger mit kovalent fixierter metalloceniumbildende Verbindung und eine oder mehrere Metallocenverbindungen z.B. der Formel IV) eingesetzt. Die benötigten Mengen an Antistatikum können jedoch, je nach Art des eingesetzten Antistatikums, in weiten Bereichen schwanken.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung

- 10 Allgemeine Angaben: Herstellung und Handhabung der Verbindungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-
schutz (Schlenk-Technik). Alle benötigten Lösemittel wurden vor
Gebrauch durch mehrstündiges Sieden über geeignete Trockenmittel
und anschließende Destillation unter Argon absolutiert. Zur Cha-
15 rakterisierung der Verbindungen wurden Proben aus den einzelnen
Reaktions-mischungen entnommen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Beispiel 1: Synthese von Bis(pentafluorophenyloxy)methylalan (1)

- 20 5.2 ml Trimethylaluminium (2M in Exxol, 10.8 mmol) werden in 40
ml Toluol vorgelegt und auf -40°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden
4.0 g (21.6 mmol) Pentafluorophenol in 40 ml Toluol über einen
Zeitraum von 30 Minuten zugetropft. Man rührt 15 Minuten bei -40
°C und läßt anschließend die Reaktionslösung auf Raumtemperatur
25 erwärmen. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Es
resultiert eine farblose Lösung (0.14 M bezogen auf Al) von
Bis(pentafluoro-phenyloxy)methylalan.

19F-NMR (C_6D_6): δ = -160.5 ppm (m, 4F, o- C_6F_5); -161.8 ppm (m, 2F,
30 p- C_6F_5); -166.3 ppm (m, 4F, m- C_6F_5).

1H-NMR (C_6D_6): δ = -0.4 ppm (s, 3H, CH_3).

Beispiel 2: Synthese von Bis(pentafluorophenyloxy)ethylalan (2)

- 35 5.0 ml Triethylaluminium (2.1 M in Vasol, 10.5 mmol) werden in 40
ml Toluol vorgelegt und auf -40°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden
4.0 g (21.0 mmol) Pentafluorophenol in 40 ml Toluol über einen
Zeitraum von 30 Minuten zugetropft. Man rührt 15 Minuten bei -40
40 °C und läßt anschließend die Reaktionslösung auf Raumtemperatur
erwärmen. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Es
resultiert eine farblose Lösung (0.13 M bezogen auf Al) von
Bis(pentafluoro-phenyloxy)ethylalan.

45 19F-NMR (C_6D_6): δ = -160.9 ppm (m, 4F, o- C_6F_5); -162.1 ppm (m, 2F,
p- C_6F_5); -167.3 ppm (m, 4F, m- C_6F_5)

55

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 0.5 ppm (t, 3H, CH_3), 1.6 ppm (q, 2H, CH_2).

Beispiel 3: Synthese von Bis(pentafluoroanilin)methylalan (3)

5 5.0 ml Trimethylaluminium (2.1 M in Exxol, 10.5 mmol) werden in
40 ml Toluol vorgelegt und auf -40°C gekühlt. Zu dieser Lösung
werden 3.8 g (21.0 mmol) Pentafluoroanilin in 40 ml Toluol über
einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft. Man rührt 15 Minuten
bei -40°C und läßt anschließend die Reaktionslösung auf Raumtem-
10 peratur erwärmen. Es wird zwei Stunde bei Raumtemperatur nachge-
rührt. Es resultiert eine gelbliche Lösung (0.13 M bezogen auf
Al) von Bis(pentafluoro-anilin)methylalan.

$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): δ = -162.9 ppm (m, 4F, o- C_6F_5); -164.1 ppm (m, 2F,
15 p- C_6F_5); -171.3 ppm (m, 4F, m- C_6F_5)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = -0.4 ppm (t, 3H, CH_3), 5.6 ppm (s, 1H, NH).

Beispiel 4: Synthese von Bis(bis(pentafluorophenyl)methylenme-
20 thylan (4)

5.0 ml Trimethylaluminium (2.1 M in Exxol, 10.5 mmol) werden in
40 ml Toluol vorgelegt und auf -40°C gekühlt. Zu dieser Lösung
werden 7.6 g (21.0 mmol) Bis(pentafluorophenyl)carbinol in 40 ml
25 Toluol über einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft. Man rührt
15 Minuten bei -40°C und läßt anschließend die Reaktionslösung
auf Raumtemperatur erwärmen. Es wird zwei Stunde bei Raumtempera-
tur nachgerührt. Es resultiert eine gelbliche Lösung (0.13 M be-
zogen auf Al) von Bis(bis(pentafluorophenyl)methylenmethylan.

30

$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): δ = -140.6 ppm (m, 4F, o- $\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$); -151.7 ppm (m,
2F, p- $\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$); -159.5 ppm (m, 4F, m- $\text{CH}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 6.2 ppm (s, 1H, CH).

35

~~Beispiel 5: Synthese von Bis(bis(3,5-trifluoromethyl)anilin)me-
thylan (5)~~

5.0 ml Trimethylaluminium (2.1 M in Exxol, 10.5 mmol) werden in
40 40 ml Toluol vorgelegt und auf -40°C gekühlt. Zu dieser Lösung
werden 4.8 g (21.0 mmol) 3,5 Bis(trifluoromethyl)anilin in 40 ml
Toluol über einen Zeitraum von 45 Minuten zugetropft. Man rührt
15 Minuten bei -40°C und läßt anschließend die Reaktionslösung
auf Raumtemperatur erwärmen. Es wird vier Stunde bei Raumtempera-
45 tur nachgerührt. Die leicht trübe Lösung wird über eine G4-Fritte

56

abfiltriert. Es resultiert eine gelbliche klare Lösung (0.13 M bezogen auf Al) von Bis(bis(3,5 trifluoromethyl)anilin)methyalan.

19F-NMR (C_6D_6): $\delta = -61.5$ ppm (s, 12F, CF_3).

5

1H-NMR (C_6D_6): $\delta = 5.5$ ppm (s, 1H, NH), 6.3 ppm (s, 2H, Ar-H), 7.2 ppm (s, 1H, Ar-H).

Beispiel 6: Synthese von Bis(nonanfluorodiphenyloxy)methyalan

10 (6)

5.0 ml Trimethylaluminium (2.1 M in Exxol, 10.5 mmol) werden in 40 ml Toluol vorgelegt und auf $-40^\circ C$ gekühlt. Zu dieser Lösung werden 7.0 g (21.0 mmol) Nonafluorodiphenyl-1-ol in 40 ml Toluol über einen Zeitraum von 40 Minuten zugetropft. Man rührt 30 Minuten bei $-40^\circ C$ und läßt anschließend die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen. Es wird einer Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Die leicht trübe Lösung wird über eine G4-Fritte abfiltriert. Es resultiert eine klare Lösung (0.13 M bezogen auf Al) von Bis(nonanfluorodiphenyloxy)methyalan.

19F-NMR (C_6D_6): $\delta = -134.0$ ppm (m, 2F, 2,2'-F); -137.2 ppm (m, 2F, 3, 3'-F); -154.6 ppm (m, 2F, 4, 4'-F); 157.0 ppm (m, 1F, 6-F); 161.7 (m, 2F, 5, 5'-F).

25

1H-NMR (C_6D_6): $\delta = -0.3$ ppm (s, 3H, CH_3).

Allgemeine Beschreibung der Trägerung, Katalysatorherstellung und Polymerisationsdurchführung

30

A) Trägerung:

14.0 g SiO_2 (XPO 2107, Fa. Grace, getrocknet bei $600^\circ C$ im Argonstrom) werden in 20 ml Toluol vorgelegt, 2.6 ml N,N-Dimethylanilin (20.80 mmol) zugetropft und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden bei $0^\circ C$ 20.80 mmol des entsprechenden Cokatalysators, gelöst in 40 ml Toluol, zugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt die Suspension zwei Stunden bei dieser Temperatur. Die entstandene bläuliche Suspension wird abfiltriert und der Rückstand mit 50 ml Toluol und anschließend mit dreimal 100 ml n-Pentan gewaschen. Danach wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es resultiert das geträgerte Cokatalysatorsystem welches ausgewogen wird.

45 B) Herstellung des Katalysatorsystems

57

Zu einer Lösung von 50 mg (80 μmol) Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid in 50 ml Toluol werden 0.30 ml Trimethylaluminium (20% ig in Exxol, 700 μmol) zugegeben und die Lösung 1.5 Stunden bei RT gerührt. Anschließend werden 5 960 $\mu\text{mol/g}$ [SiO_2] des unter A Trägerung hergestellten Cokatalysators portionsweise zugegeben. Die Lösung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Danach entfernt man das Lösemittel im Ölpumpenvakuum. Es resultiert ein hellrotes freifließendes Pulver.

10 Beispiel 4

Polymerisation

Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem wird die entsprechende Menge des unter B hergestellten geträgerten Katalysatorsystems (6 μmol Metallocen) in 30 ml Exxol resuspendiert.

Parallel dazu wird ein trockener 16-dm³-Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm³ flüssigem Propen befüllt. Dann wurden 0.5 cm³ einer 20%igen Triisobutylaluminiumlösung in Varsol mit 30 cm³ Exxol verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30°C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Katalysatorsuspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur 25 von 60 °C aufgeheizt (4°C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 60 °C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wird im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Der Reaktor zeigte keine Beläge an der Innenwand oder Rührer.

30

Polymerisationsergebnisse

35	Getr. Katalysatorsystem hergestellt aus Beispiel:	1	2	3	4	5	6
	Metallocenmenge [mg]	50	50	50	50	50	50
40	Metallocen (mmol)	80	80	80	80	80	80
	Cokatalysator (mmol)	960	960	960	960	960	960
45	Einwaage SiO_2 [g]	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
	Auswaage SiO_2 [g]	19.95	19.28	19.46	23.60	21.49	23.49

58

	Einwaage geträgerter Cokatalysator [mg]	923	1074	1000	1074	893	997
5	Auswaage Katalysa- tor-system [mg]	975	1124	1050	1124	943	1047
10	Einwaage Katalysa- tor-system für Poly- meri-sation [mg] [6 mmol Metallocen]	73	85	79	85	71	79
15	Dauer (min)	60	60	60	60	60	60
	PP (kg)	0.622	0.480	0.484	0.589	0.281	0.589
	Aktivität 1)	166	128	129	157	75	157

20 1) Aktivität: kg (PP) / g Metallocen x h

25

30

35

40

45

Patentansprüche:

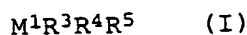
1. Katalysatorsystem enthaltend

5

A) mindestens ein Metallocen,

B) mindestens eine Lewis Base der Formel I

10



worin

15

R^3 , R^4 , R^5 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{20} Alkyl-, C_1 - C_{20} Halogenalkyl-, C_6 - C_{40} Aryl-, C_6 - C_{40} Halogenaryl-, C_7 - C_{40} Alkylaryl- oder C_7 - C_{40} Arylalkyl-Gruppe ist und zwei Reste oder alle drei Reste R^3 , R^4 und R^5 über C_2 - C_{20} Kohlenstoffeinheiten miteinander verbunden sein können,

20

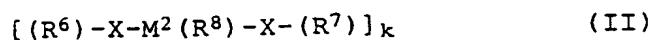
M^1 ist ein Element der V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Stickstoff oder Phosphor

25

C) mindestens einen Träger

D) und mindestens eine Organobor- oder Organoaluminium-Verbindung, die aus Einheiten der Formel II

30



worin

35

R^6 , R^7 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl-, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl oder eine SiR_3^9 -Gruppe bedeutet,

40

wobei R^9 eine borfreie C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl sein kann,

45

60

- 5 R^8 kann gleich oder verschieden zu R^6 und R^7 , ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_6 - C_{20} -Aryl, C_6 - C_{20} -Halogenaryl, C_6 - C_{20} -Aryloxy, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_7 - C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl, C_7 - C_{40} -Halogenalkylaryl oder eine $OSiR^9_3$ -Gruppe bedeutet,
- 10 X gleich oder verschieden ein Element der Gruppe IV, V oder VIA des Periodensystems der Elemente oder eine NH-Gruppe bedeutet,
- 15 M^2 ein Element der Gruppe IIIa des Periodensystems der Elemente bedeutet und
- k eine natürliche Zahl von 1 bis 100 bedeutet aufgebaut ist und die kovalent an den Träger gebunden ist.
- 20 2. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich noch eine Organometallverbindung der Formel (IV)
- $$[M^5R^{20}_p]_q \quad (IV)$$
- 25 worin
- 30 M^5 ein Element der I., II. und III. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ist, vorzugsweise Lithium, Magnesium und Aluminium, insbesondere Aluminium, ist
- R^{20} gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie eine C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_6 - C_{40} -Aryl-, C_7 - C_{40} -Aryl-alkyl oder C_7 - C_{40} -Alkyl-aryl-Gruppe, bedeutet,
- 35 p eine ganze Zahl von 1 bis 3 und
- q eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, enthält.
- 40 3. Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation eines oder mehrerer Olefine in Gegenwart eines Katalysatorsystems nach einem der Ansprüche 1 oder 2.
- 45 4. Verwendung eines Katalysatorsystems gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 zur Herstellung eines Polyolefins.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.

PCT/EP 00/03263

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J31/22 B01J31/14 C08F4/642 C08F110/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 781 783 A (BASF AG) 2 July 1997 (1997-07-02) abstract page 8, line 29 - line 49 page 10, line 7 - line 12 page 11 -page 13; example 14; table 1	1-4
X	WO 96 23005 A (GRACE W R & CO) 1 August 1996 (1996-08-01) examples 3,6	1-4
X	WO 96 04319 A (WALZER JOHN FLEXER JR ;EXXON CHEMICAL PATENTS INC (US)) 15 February 1996 (1996-02-15) cited in the application examples 3-20	1,3,4

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 August 2000

Date of mailing of the international search report

30/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gamb, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/03263

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 619 326 A (TOSOH CORP) 12 October 1994 (1994-10-12) example 14 page 8, line 10 - line 24	1-4
P,X	DE 198 28 271 A (ELENAC GMBH) 30 December 1999 (1999-12-30) examples 1-3	1,3,4
P,X	DE 197 57 540 A (HOECHST AG) 24 June 1999 (1999-06-24) examples 1,2	1,3,4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Class. Application No

PCT/EP 00/03263

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0781783 A	02-07-1997	DE 59602084 D ES 2135157 T JP 9291107 A US 5908903 A	08-07-1999 16-10-1999 11-11-1997 01-06-1999
WO 9623005 A	01-08-1996	US 5939347 A AU 4701796 A EP 0805824 A	17-08-1999 14-08-1996 12-11-1997
WO 9604319 A	15-02-1996	US 5643847 A AU 687231 B AU 3204695 A BR 9508487 A CA 2195879 A CN 1157623 A CZ 9700285 A EP 0775164 A JP 10503798 T NO 970409 A PL 318432 A US 5972823 A	01-07-1997 19-02-1998 04-03-1996 30-12-1997 15-02-1996 20-08-1997 16-07-1997 28-05-1997 07-04-1998 19-03-1997 09-06-1997 26-10-1999
EP 0619326 A	12-10-1994	JP 2988222 B JP 7118319 A DE 69403928 D DE 69403928 T JP 2988244 B JP 7196722 A	13-12-1999 09-05-1995 31-07-1997 18-12-1997 13-12-1999 01-08-1995
DE 19828271 A	30-12-1999	AU 4608899 A WO 9967302 A	10-01-2000 29-12-1999
DE 19757540 A	24-06-1999	WO 9933881 A	08-07-1999

THIS PAGE BLANK (USP)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In technisches Aktenzeichen

PCT/EP 00/03263

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J31/22 B01J31/14 C08F4/642 C08F110/06

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 781 783 A (BASF AG) 2. Juli 1997 (1997-07-02) Zusammenfassung Seite 8, Zeile 29 - Zeile 49 Seite 10, Zeile 7 - Zeile 12 Seite 11 -Seite 13; Beispiel 14; Tabelle 1	1-4
X	WO 96 23005 A (GRACE W R & CO) 1. August 1996 (1996-08-01) Beispiele 3,6	1-4
X	WO 96 04319 A (WALZER JOHN FLEXER JR ;EXXON CHEMICAL PATENTS INC (US)) 15. Februar 1996 (1996-02-15) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 3-20	1,3,4
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. August 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gamb, V

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 619 326 A (TOSOH CORP) 12. Oktober 1994 (1994-10-12) Beispiel 14 Seite 8, Zeile 10 - Zeile 24 —	1-4
P,X	DE 198 28 271 A (ELENAC GMBH) 30. Dezember 1999 (1999-12-30) Beispiele 1-3 —	1,3,4
P,X	DE 197 57 540 A (HOECHST AG) 24. Juni 1999 (1999-06-24) Beispiele 1,2 —	1,3,4

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In: Aktenzeichen

PCT/EP 00/03263

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(r) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0781783 A	02-07-1997	DE 59602084 D ES 2135157 T JP 9291107 A US 5908903 A	08-07-1999 16-10-1999 11-11-1997 01-06-1999
WO 9623005 A	01-08-1996	US 5939347 A AU 4701796 A EP 0805824 A	17-08-1999 14-08-1996 12-11-1997
WO 9604319 A	15-02-1996	US 5643847 A AU 687231 B AU 3204695 A BR 9508487 A CA 2195879 A CN 1157623 A CZ 9700285 A EP 0775164 A JP 10503798 T NO 970409 A PL 318432 A US 5972823 A	01-07-1997 19-02-1998 04-03-1996 30-12-1997 15-02-1996 20-08-1997 16-07-1997 28-05-1997 07-04-1998 19-03-1997 09-06-1997 26-10-1999
EP 0619326 A	12-10-1994	JP 2988222 B JP 7118319 A DE 69403928 D DE 69403928 T JP 2988244 B JP 7196722 A	13-12-1999 09-05-1995 31-07-1997 18-12-1997 13-12-1999 01-08-1995
DE 19828271 A	30-12-1999	AU 4608899 A WO 9967302 A	10-01-2000 29-12-1999
DE 19757540 A	24-06-1999	WO 9933881 A	08-07-1999

THIS PAGE BLANK (USPT)